

АВТОМАТИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Н.Л. Чумакова

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а
ninach@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 22 сентября 2009 г.

На базе многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) автоматизирована методика атомно-эмиссионного определения содержания вольфрама в геологических пробах различного состава. Наряду с увеличением производительности, улучшены пределы обнаружения, реализован корректный учет фона и снижены погрешности повторяемости результатов. Правильность результатов подтверждена сравнением найденных значений содержания W с опорными величинами, принятыми в Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT).

Ключевые слова: Атомно-эмиссионное определение вольфрама, геологические образцы, многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС), природные стандартные образцы, метрологические характеристики методики.

Чумакова Нина Львовна - старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, кандидат физико-математических наук

Область научных интересов определяется требованиями предъявляемыми к определению содержания химических элементов в объектах окружающей среды атомно-эмиссионным методом.

Автор 49 публикаций.

Главное требование, предъявляемое к аналитическим методикам определения вольфрама в горных породах, связано с необходимостью измерения его содержания ниже уровня кларка в ультраосновных породах ~ 0,1 мг/кг [1] при условии, что погрешность воспроизводимости результатов определения W не должна превышать 30 % отн. Удовлетворяющие этим требованиям методики прямого или с предварительным химическим обогащением инструментально-нейтронно-активационного или рентгенофлуоресцентного с синхротронным излучением анализа малодоступны или непроизводительны. Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой малопродуктивен для определения содержания только одного элемента, так как пробоподготовка требует индивидуальных приемов разложения проб. Прямой атомно-эмиссионный анализ (**АЭА**), основанный на введении порошковых проб в плазму воздушной струей между горизонтально расположенными электродами и фотографической регистрации спектра, не обеспечивает требуемый предел обнаружения вольфрама, а результаты отягощены систематическими погрешностями, прежде всего, из-за влияния минерального состава на

результаты определений [2]. При АЭА с испарением пробы в плазму вертикально горячей дуги, трудности определения обусловлены образованием карбидов вольфрама в канале угольного электрода, и вследствие этого, низким коэффициентом использования паров исследуемой пробы [3].

По этим причинам методика определения вольфрама, созданная в Институте геохимии СО РАН, была основана на использовании химической реакции, протекающей в канале угольного электрода с целью перевода присутствующих минеральных форм вольфрама в летучие соединения [4]. В качестве реагента был выбран природный антимонит (реактивный сульфид сурьмы).

При анализе горных пород порошковую пробу разбавляют антимонитом в соотношении 1:1 и помещают в графитовый электрод с размером канала 3×4 мм и толщиной стенок 0,7 мм. Для уменьшения теплоотвода электрод снабжен отверстием диаметром 2 мм под дном канала. Образующийся оксид вольфрама испаряется в дуге постоянного тока силой 10 А из навески пробы, помещенной в канал нижнего электрода (**катода**), в течение 30 с. Для регистрации

спектров применяли спектрограф с обратной линейной дисперсией 0,2 нм/мм и чувствительная фотопленка РФ-3.

Для определения вольфрама в диапазоне содержаний от 1 до 1000 мг/кг используют три аналитические линии разной интенсивности: W 429.461 нм – от 1 до 100 мг/кг, от 100 до 1000 мг/кг – линии W 289.645 и 289.601 нм. Так как аналитические линии расположены в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, при использовании одного спектрографа требуется повторная съёмка спектров, при использовании двух спектрографов – возможна одновременная регистрация. Аналитическими сигналами является отношение интенсивности линии к интенсивности фона. Градуировочные зависимости строятся при помощи образцов сравнения, приготовленных путем разбавления шеелитового концентрата с известным содержанием вольфрама, «пустой» породой. В этих условиях полученный предел обнаружения вольфрама составил 0,8 мг/кг, относительное стандартное отклонение не превышает 30 % отн.

Автоматизация разработанной методики количественного атомно-эмиссионного определения вольфрама в геологических образцах включала переход с фотографической на фотоэлектрическую регистрацию спектров, выбор параметров компьютерной регистрации и обработки спектров. Методические условия выполнения анализа были полностью сохранены.

Для одновременной регистрации спектра проб использовали спектральную установку, в которую входят дифракционные спектрографы ДФС-8 (решетка 1800 штр/мм, обратная линейная дисперсия 0,2 нм/мм) и ДФС-13 (решетка 600 штр/мм, обратная линейная дисперсия 0,4 нм/мм). В кассетной части спектрографов установлены регистрирующие блоки МАЭС из пяти и восьми фотодиодных линеек соответственно. Источник излучения находится на одной оптической оси с входными щелями обоих спектрографов. Генератор «Шаровая молния»

позволяет задать необходимые параметры дугового разряда. Синхронизация регистрации и компьютерная обработка спектров осуществляется программой АТОМ [5].

Использование спектрографа ДФС-8 с разрешением 0,2 нм/мм позволяет выделить пик аналитической линии W 429.461 нм на крыле линии Fe I 429.125 нм, дающей сильный фон (рис. 1). Кроме того, обеспечивается возможность контролировать наложения линии Mo 429.459 нм или линий других мешающих элементов в образцах разного минерального состава.

Для измерения интенсивностей излучения атомов определяемого элемента I_n в программе АТОМ был выбран полуавтоматический поиск максимума спектральных линий в зоне по трем фотодиодам и измерение величины сигнала в виде интеграла по одному диоду. Для фиксации границы линии (фона) выбран автоматический поиск по 20 диодам, учет фона выполняется в точке «под максимумом пика».

Связь интенсивности линий I с содержанием C элемента в пробе устанавливали с помощью градуировочного графика в координатах $\lg(I_n / I_\phi) \sim \lg C$. Градуирование проводилось и использованием стандартных образцов состава горных пород, почв и донных отложений созданных в ИГХ СО РАН, НИИПФ при Иркутском госуниверситете, геологических службах Китая, Японии и США (GSJ, IGGE, USGS) [7, 8].

Предел обнаружения при фотоэлектрической регистрации сигнала рассчитан по 3- σ критерию при обработке 20 спектров «пустой» породы. В качестве «пустой» породы был взят образец гранита приготовленный и проанализированный по описываемой методике (содержание $W \leq 0,1$ мг/кг [2]). Оказалось, что в антимоните (используемом в качестве окислителя) присутствует W. Средняя величина контрольного опыта оценена в 0,4 мг/кг вольфрама. В соответствии с [6] предел обнаружения методики составил 0,2 мг/кг W.

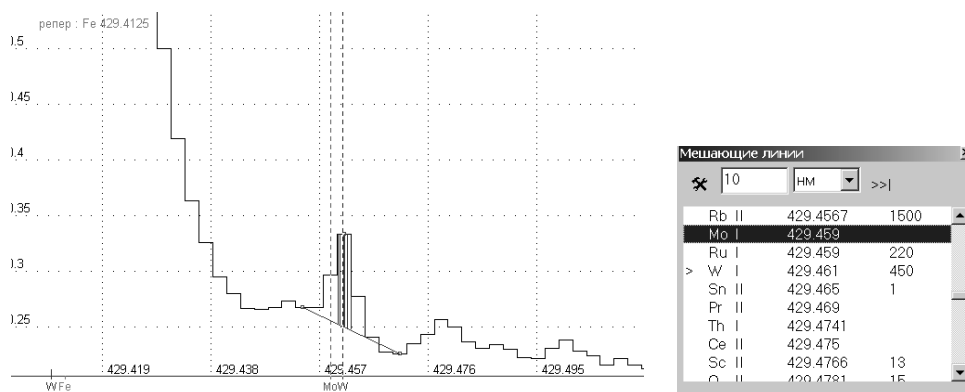
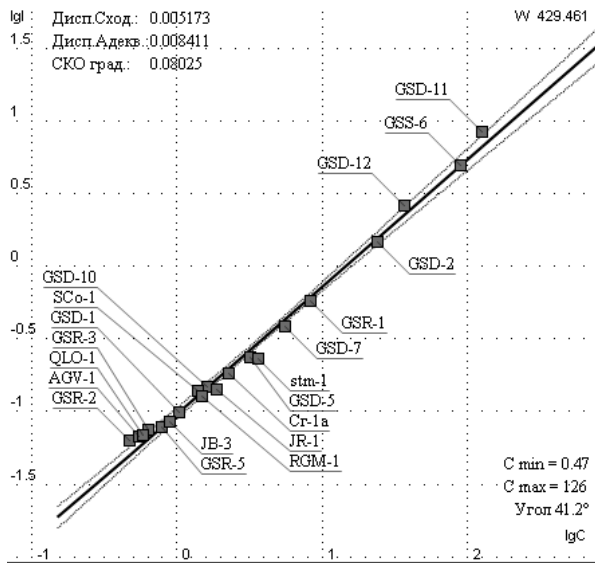


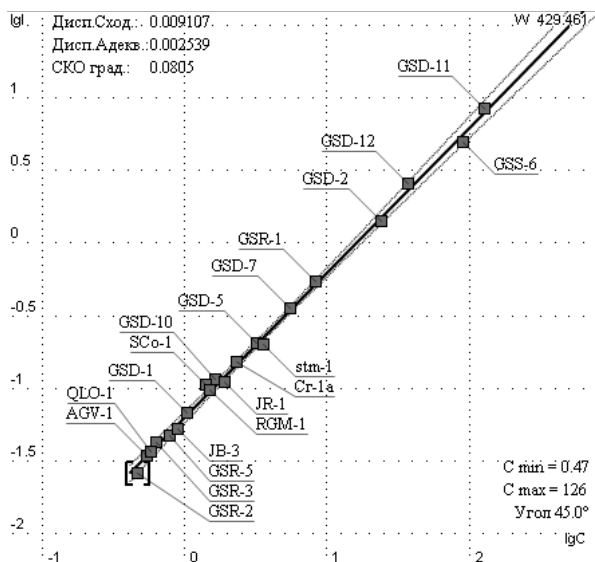
Рис.1. Аналитическая линия W I 429.461 нм в спектре базальта с содержанием вольфрама 0,64 мг/кг и возможные спектральные помехи при оценке величины её сигнала

Для учета контрольного опыта в спектрах проб и стандартных образцов в программном обеспечении АТОМ предусмотрена опция, которая позволяет вычитать значение его величины при обработке спектров. Градуировочные графики могут быть построены с учетом контрольного опыта, если в методике не используется элемент сравнения.

На рис. 2, а показан градуировочный график, построенный без учета контрольного опыта. В области низких содержаний (от 0.47 до 1 мг/кг W) наблюдается искривление графика и



а



б

Рис. 2. Градуировочные зависимости аналитического сигнала от содержания W в стандартных образцах разного состава: а – без учета контрольного опыта; б – с его учетом

завышение результатов анализа стандартных образцов. На рис. 2, б градуировка сделана с учетом контрольного опыта, точки ложатся на прямую линию, тангенс угла наклона которой равен единице. Правильность построения графика подтверждается оценкой согласованности аналитического сигнала с содержанием элемента в аттестованных стандартных образцах. Отношение дисперсии адекватности к дисперсии сходимости дает расчетный критерий Фишера [9]. В нашем случае рассчитанный критерий меньше табличного: $0,176 < 2,02$. Как видно из рис. 2, найденные содержания аналита находятся в пределах доверительного интервала, что свидетельствует о статистической незначимости случайной и систематической погрешностей результатов, получаемых при использовании автоматизированной методики.

Для оценки относительной погрешности повторяемости $S_{r,B}$ определений вольфрама в пробах по диапазонам содержания были использованы результаты внутрилабораторного контроля в соответствии с [6]. Пробы подбирали так, чтобы охватить диапазон измеряемых значений, начиная с содержаний, близких к пределу обнаружения. Зависимость $S_{r,B} = f(C)$ рассчитана по 50 пробам из двух параллельных определений каждая (рис. 3). При рутинном анализе геохимических проб верхний диапазон определяемых по методике содержаний W не превышает 100 мг/кг. Как видно из рисунка только в интервале близком к пределу обнаружения погрешность воспроизводимости $\leq 30\%$ отн., в остальных случаях менее 20% отн.

Контроль правильности результатов атомно-эмиссионного определения вольфрама выполнен сравнением с результатами, полученными при анализе проб, аттестованных по данным международной Программы профессионального тестирования геоаналитических

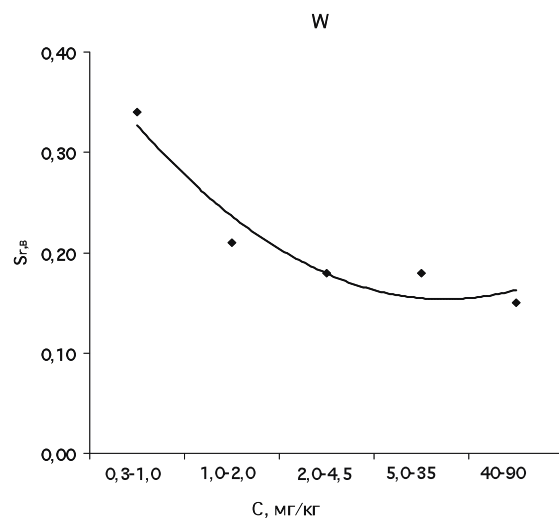


Рис.3. Зависимость погрешности воспроизводимости $S_{r,B}$ от содержания вольфрама в пробах C

лабораторий GeoPT [10]. На рис. 4 показаны результаты определения W по автоматизированной атомно-эмиссионной методике и полученные опорные значения для проб нескольких раундов Программы. Коэффициент корреляции близок к единице, что и подтверждает правильность результатов атомно-эмиссионного анализа. Расхождение результатов проб двух раундов (в 13 представлен лёсс, в 23 – пегматит) возможно связано с тем, что основным аналитическим методом определения содержания химических элементов в геологических образцах в зарубежных лабораториях является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, и можно предположить, что занижение результатов связано с операциями перевода твердых проб в раствор.

Выводы

Выполненная автоматизация методики атомно-эмиссионного определения вольфрама позволила повысить её экспрессность, снизить

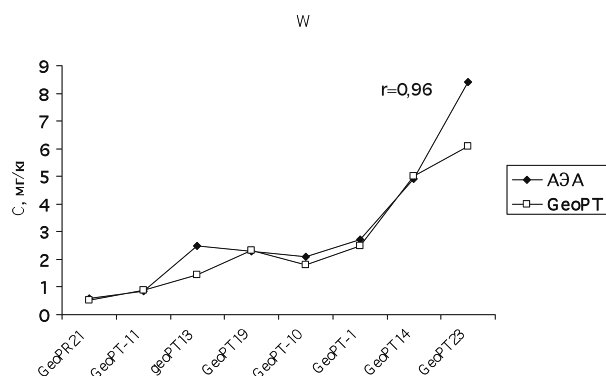


Рис.4. Сравнение результатов атомно-эмиссионного определения вольфрама (C – концентрация вольфрама) с опорными значениями, полученными по Программе GeoPT

предел обнаружения, улучшить повторяемость результатов определения. При этом стоимость выполнения анализа одной пробы практически не изменилась.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краткий справочник по геохимии / Войткевич Г.В. и [др.]. М.: Недра, 1977. 183 с.
2. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / [Под редакцией Я.Д.Райхбаума]. Новосибирск.: Наука, 1976. 279 с.
3. Кузнецова А.И., Афонина Г.Г. Подбор условий атомно-эмиссионного определения вольфрама в минеральных материалах // Заводская лаборатория, 1987. Т. 53, № 6. С. 30-33.
4. Смирнова Е.В., Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1993. 227 с.
5. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т.73. Специальный выпуск. С. 7-34.
6. ОСТ-41-08-205-04. УКАР. Методики количественного химического анализа (разработка, аттестация, утверждение). М.: ФГУП ВИМС (НСАМ), 2005. 103 с.
7. Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru> (дата обращения 10.09.2009)
8. Govindaraju K. 1994 Compilation of working values and sample description for 383 geostandards // Geostandards Newsletter. 1994. V. 18. Special Issue. 158 p.
9. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра, 1977. 221 с.
10. Thompson M., Potts Ph. J., Webb P.C. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – Report on Round 1 (July 1996) // Geostandards Newsletter. 1996. V. 20, № 2. P. 295-325.

AUTOMATION OF THE TECHNIQUE OF QUALITATIVE ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF TUNGSTEN IN GEOLOGICAL SAMPLES

N.L. Chumakova

*Institute of Geochemistry SB RAS1A Favorsky Str., Irkutsk, 664033
e-mail: ninach@igc.irk.ru-*

The atomic-emission technique to determine tungsten in geological samples of different composition was modified using the multi-channel analyzer of emission spectra. The analytical technique was modified to speed the analysis, decrease detection limits, reduce matrix effects and decrease an analytical error. The accuracy of results was confirmed through the comparison of measured W results with assigned values of the GEOPT Program.

Key words: The atomic-emission technique, multi-channel analyzer of emission spectra, decrease detection limits, reduce matrix effects and decrease an analytical error